

学校编码: 10384
学号: 20520060153268

分类号 O647 密级 公开
UDC 544.7

厦门大学

博 士 学 位 论 文

新一代密度泛函: XYG3

A new generation density functional: XYG3

张 颖

指导教师姓名: 徐 昕 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2010 年 11 月

论文答辩时间: 2010 年 12 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 11 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为化学化工学院 徐昕教授课题组的研究成果，获得化学化工学院 徐昕教授课题组经费以及厦门大学优秀博士论文培育工程的资助，在固体表面物理化学国家重点实验室完成。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
- (✓) 2. 不保密，适用上述授权。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

密度泛函理论的出现，革命性地提升了第一性原理方法在物理、化学、生物以及材料科学中的地位，而这一改变源自密度泛函方法在这些领域中已经取得的极大成功。然而，越来越多的证据显示，目前流行的近似泛函存在一些致命的缺陷，比如 1) 误差随体系的增大而不断增大；2) 系统性低估反应能垒；3) 无法正确描述范德华相互作用等等。

开发越来越精确的交换相关泛函是现代密度泛函理论发展的主线。本博士学位论文致力于新一代的交换相关泛函的开发。主要工作包括以下三个方面：

一) 我们首次将密度泛函理论中的 G \ddot{o} rling-Levy 耦合常数微扰理论与绝热路径方法结合起来，从理论上推导和阐述了在密度泛函理论框架下引入未占轨道信息的物理意义，并依此提出了一个双杂化泛函，XYG3。该泛函不仅在交换部分以 Hartree-Fock 交换形式引入了 Kohn-Sham 占据轨道的信息，同时也以二阶耦合常数微扰的形式引入了未占轨道的信息。XYG3 可以非常精确地描述主族元素体系的热化学、反应能垒以及非键相互作用等性质，并且其精度不随研究体系的增大而变差。

二) 键解离能是化学学科中最重要的概念之一，被广泛地应用于理解不同类型的化学过程，比如气相和燃烧反应、酶催化反应等等。我们利用键解离能进一步测评了 XYG3 泛函的表现。结果表明，XYG3 可以精确地描述化学键能，在所测试的目前通用的 25 种泛函中表现最好。另一方面，在实际的计算应用中，如何选择合适的基组是一个很重要的话题。我们系统地研究了 XYG3 泛函的基组依赖行为。结果表明，与基于波函数的二阶微扰具有很强的基组依赖性不同，XYG3 的基组依赖行为与流行的杂化泛函 B3LYP 相似。这意味着我们有可能采用较小的基组、对较大的体系给出高精度的 XYG3 的结果。

三) 为了提高双杂化泛函的计算效率，我们开发了一组基于特定基组优化的双杂化泛函：XYG3o，以及一组结合冻心近似和 scaling-all-correlation (SAC) 插值概念的双杂化泛函：XYG3s。研究结果显示，对于给定大小的研究体系，XYG3o 和 XYG3s 均可以在基本保证计算精度的同时，有效地提高计算效率。特别地，我们发展了一个新的双杂化泛函 XYGJ- λ OS。XYGJ- λ OS 的计算精度不仅可以和 XYG3

泛函相媲美, 而且由于借鉴了波函数方法中的定域化 opposite-spin (OS) 微扰技术, 使得 XYGJ- λ OS 中二阶微扰部分的计算量仅随体系尺寸的 3 次方关系而增长 (即计算标度为 N^3)。由于 B3LYP 与 XYG3 的计算标度分别为 N^4 与 N^5 , 而高精度的从头算方法, 如 CCSD(T) 与 G3 组合方案的计算标度高达 N^7 , 可以预见, XYGJ- λ OS 将有巨大的应用前景, 有望用于化学、物理、生物、材料等学科领域中为人们所普遍关心的大分子体系的研究。

关键词: 密度泛函理论; 双杂化泛函; XYG3

Abstract

Density functional theory (DFT) has revolutionized the role of theory by providing accurate first-principles predictions of critical properties for applications in physics, chemistry, biology, and materials science. Nevertheless, there is growing evidence, showing that the widely-used approximate functionals, such as B3LYP, (1) degrade as the system becomes larger, (2) underestimate reaction barrier heights, (3) fail to bind van der Waals systems, etc.

The success of the Kohn-Sham (KS) implementation of DFT critically depends on the quality of the exchange-correlation functional. This PhD thesis focuses on the development of new density functionals. The work consists of three major parts as follows:

1) Based on Görling-Levy coupling-constant perturbation theory and adiabatic connection approach, we have developed and validated a new generation density functional, XYG3. It is a doubly hybrid functional, containing a nonlocal orbital-dependent component in the exchange term (exact exchange) plus information about the unoccupied KS orbitals in the correlation part (PT2 double excitation). XYG3 is remarkably accurate for thermochemistry, reaction barrier heights, and nonbond interactions of main group molecules. In addition, the accuracy remains nearly constant with system size.

2) Bond dissociation enthalpy (BDE) is a fundamental concept in chemistry, being widely used in pursuit of the understanding of a diversity of chemical processes such as atmospheric and combustion reactions, or enzymatic catalysis, etc. The present study demonstrated that XYG3 presents the best performance in predicting BDE among 25 popular functionals examined. We have also addressed the basis set dependence issue associated with XYG3. In contrast to the well-known slowly converged behavior of MP2 method in the wavefunction methods, the basis set convergence behaviors for XYG3 and B3LYP methods were found to be similar. This suggests that accurate XYG3 results for large systems may be obtained by using a small basis set.

3) In order to accelerate the doubly hybrid functional, we have extended XYG3 to

propose the XYG3o functional which was specifically optimized for a particular basis set. We have also adopted the scaling-all-correlation (SAC) idea to develop the XYG3s functional. We concluded that XYG3o and XYG3s are both fast and accurate for general use. Moreover, by using the opposite-spin (OS) ansatz combined with locality (λ) of electron correlation, we have developed and validated the XYGJ- λ OS functional. XYGJ- λ OS provides an overall accuracy comparable to that of the original XYG3. Significantly, XYGJ- λ OS scales with system size N as N^3 while XYG3 scales with N^5 . In comparison, the scaling of the accurate ab initio theory, CCSD(T) and the G3 composite method, is as high as N^7 . We believe that XYGJ- λ OS holds great promise in treating large systems, widely interested in physics, chemistry, biology, and materials science, etc.

Keywords: density functional theory; doubly hybrid density functional (DHDF); XYG3

目 录

摘 要	I
英文摘要	III
第一章 密度泛函理论总览	1
1.1 Hohenberg-Kohn 定理与 Kohn-Sham 框架	1
1.2 现有近似密度泛函方法的局限	5
1.3 密度泛函方法发展的 Jacob 天梯	10
第二章 新一代泛函: XYG3	13
2.1 XYG3 的理论推导	13
2.1.1 绝热路径方法与 Becke 的杂化泛函	13
2.1.2 耦合常数微扰展开与第五阶泛函	16
2.2 XYG3 的系统测评	22
2.2.1 生成热 (热化学)	22
2.2.2 反应能垒	25
2.2.3 非共价键相互作用	28
2.3 章节小结与展望	30
第三章 XYG3 的进一步测评	33
3.1 XYG3 在预测键解离能上的表现	33
3.1.1 计算细节	34
3.1.2 闭壳层分子与自由基分子的生成热	35
3.1.3 预测键解离能的总体表现	39
3.1.4 预测不同键型的表现	42
3.1.5 章节小结	49

3.2	XYG3 的基组依赖性研究	50
3.2.1	计算细节	51
3.2.2	生成热计算值的基组效应	52
3.2.3	键解离能计算值的基组效应	56
3.2.4	反应能垒计算值的基组效应	60
3.2.5	非键相互作用计算值的基组效应	62
3.2.6	章节小结	65
第四章	XYG3 的一些扩展	69
4.1	采用特定基组优化的 XYG3 泛函: XYG3o	69
4.1.1	计算细节	70
4.1.2	结果与讨论	70
4.1.3	章节小结	71
4.2	采用 SAC 方案加速的 XYG3 泛函: XYG3s	72
4.2.1	计算细节	72
4.2.2	结果与讨论	73
4.2.3	章节小结	75
4.3	采用定域化 OS 方案的双杂化泛函: XYGJ- λ OS	76
4.3.1	计算细节	76
4.3.2	结果与讨论	78
4.3.3	章节小结	80
附 录		83
参考文献		155
博士期间论文发表情况		167
致 谢		173

Contents

Abstract	III
Chapter 1 Overview of density functional theory (DFT)	1
1.1 Hohenberg-Kohn theorems and Kohn-Sham scheme	1
1.2 Deficiencies of currently popular approximate DFT methods	5
1.3 Jacob ladder for the development of DFT methods	10
Chapter 2 A new generation functional: XYG3	13
2.1 Derivation of the fifth-rung functional XYG3	13
2.1.1 Adiabatic connection path and Becke's hybrid-DFT	13
2.1.2 Coupling-constant expansion and the fifth-rung functionals	16
2.2 Systematic evaluation of XYG3	22
2.2.1 Heats of formation (Thermochemistry)	22
2.2.2 Reaction barrier heights	25
2.2.3 Noncovalent interactions	28
2.3 Summary and perspective	30
Chapter 3 Further examination of XYG3	33
3.1 Performance of XYG3 in predicting bond dissociation enthalpy	33
3.1.1 Computational details	34
3.1.2 Heats of formation for close-shell molecules and open-shell radicals	35
3.1.3 General comments on the prediction of bond dissociation enthalpies	39
3.1.4 Results for various bond types	42
3.1.5 Conclusion	49

3.2	Basis set dependence of the doubly hybrid XYG3 functional	50
3.2.1	Computational details	51
3.2.2	Basis set dependence in calculating heats of formation	52
3.2.3	Basis set dependence in predicting bond dissociation enthalpies	56
3.2.4	Basis set dependence of calculated reaction barrier heights . .	60
3.2.5	Basis set dependence of calculated nonbonded interactions . .	62
3.2.6	Conclusion	65
Chapter 4	Further development based on XYG3	69
4.1	Basis set optimized functionals: XYG3o	69
4.1.1	Computational details	70
4.1.2	Results and discussion	70
4.1.3	Conclusion	71
4.2	Speedup of XYG3 with SAC: XYG3s	72
4.2.1	Computational details	72
4.2.2	Results and discussion	73
4.2.3	Conclusion	75
4.3	An N^3 scaling doubly hybrid functional: XYGJ- λ OS	76
4.3.1	Computational details	76
4.3.2	Results and discussion	78
4.3.3	Conclusion	80
Supplimentary		83
References		155
Publications		167
Acknowledgement		173

第一章 密度泛函理论总览

非相对论量子力学理论的核心就是求解定态的 **Schrödinger** 方程。多电子体系波函数 $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ 包含了该体系我们可以得到的所有信息。但是由于波函数的自变量太多且相互耦合，它不易于计算、存储以及应用。而另一方面，我们知道多电子体系的密度 $\rho(x, y, z)$ 代表了在三维实空间的 (x, y, z) 处找到一个电子的概率，因此不仅物理概念清晰，且自由度仅有三维。如果能绕开复杂的体系波函数 Ψ ，只通过操作体系密度 ρ 来获取体系的信息，那无疑可以显著地提高计算效率，从而极大地拓展理论化学的研究与应用范围。目前密度泛函方法已经取得的辉煌成就正是最鲜活的印证。

1.1 Hohenberg-Kohn 定理与 Kohn-Sham 框架

Hohenberg-Kohn (HK) 两大定理是密度泛函的理论基石^[1-3]。第一定理为唯一性定理，它证明了在非相对论框架下，体系的 **Hamiltonian** \hat{H} 与体系的基态密度 ρ 之间存在一一对应的关系。这实际上等价于证明了能量泛函 $E[\rho]$ 的存在：

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \\ &= F[\rho] + \int d^3r v_{ext}(r)\rho(r) \end{aligned} \tag{1.1}$$

由于动能泛函 $T[\rho]$ 与电子间排斥能泛函 $V_{ee}[\rho]$ 对任何 N 电子体系均相同，故统称为普适泛函 $F[\rho]$ ，而外势能泛函 $V_{ext}[\rho] = \int d^3r v_{ext}(r)\rho(r)$ 则依赖于具体的研究体系。在无电场、磁场等特殊外场存在的通常情况下，外势能只是核对电子的吸引能 $V_{ext}[\rho] = -\sum_{a=1}^{N_A} \int d^3r (Z_a/|R_a - r|)\rho(r)$ 。(若无特别说明，本论文仅考虑核对电子的吸引能。由于电场算符也是坐标的可乘操作，本论文的推导可以直接推广至有电场存在的体系。而磁场不仅依赖于密度，还依赖于体系的流密度(current density)，则需另作考量。)

HK 第二定理为变分定理，它告诉我们可以通过变分搜索的方式得到体系的基

态密度 ρ_0 以及相应的基态能量 $E[\rho_0]$:

$$\begin{aligned} E[\rho_0] &= \min_{\rho} E[\rho] \\ \delta E[\rho_0] &= \delta \left\{ F[\rho] + \int d^3r v_{ext}(r)\rho(r) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (1.2)$$

若我们采用 **Lagrange** 最小乘子法, 并假定普适泛函 $F[\rho]$ 具有最简泛函形式, 则上述最小值搜索问题(式1.2)等价于求解一个 **Euler** 等式:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(r)} + v_{ext}(r) = \mu \quad (1.3)$$

其中 μ 称为最小乘子, 源自体系电子数应守恒于 N 的限制条件。同时该式1.3清晰地显示 μ 在量纲上对应于体系密度变化引起的能量变化, 因此最小乘子 μ 代表了体系所具有的化学势。

HK 两大定理的提出标志着现代密度泛函理论的建立。然而由式1.1我们知道, 运用密度泛函理论的具体瓶颈在于, 动能与电子间排斥能泛函 $T[\rho] + V_{ee}[\rho]$, 即普适泛函 $F[\rho]$, 的具体泛函表达形式未知。同时 **HK** 两大定理也没有为我们提供一条如经典波函数理论般可以逐步逼近真实泛函的途径, 因此寻找越来越精确的普适泛函是密度泛函理论研究最核心的难点与热点问题。

事实上, 早在密度泛函理论建立之前, 人们就尝试用密度而非波函数来获取原子和分子体系的信息。于 1927 年提出的 **Thomas-Fermi (TF)**模型应该是最早的密度泛函:

$$\begin{aligned} E_{TF}[\rho] &= T_{TF}[\rho] + J[\rho] + V_{ext}[\rho] \\ &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r \rho^{5/3}(r) + \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} \\ &\quad - \sum_{a=1}^{N_A} \int d^3r \frac{Z_a}{|R_a - r|} \rho(r) \end{aligned} \quad (1.4)$$

其中动能近似泛函 $T_{TF}[\rho] = 3/10(3\pi^2)^{2/3} \int d^3r \rho^{5/3}(r)$, 是采用量子统计的方法处理均匀电子气模型给出的动能密度泛函。而做为电子间排斥能 $V_{ee}[\rho]$ 最粗略的近似, 经典库仑排斥能泛函为 $J[\rho] = 1/2 \int d^3r_1 \int d^3r_2 \rho(r_1)\rho(r_2)/|r_1 - r_2|$ 。

TF 模型及其基础上的一些改进虽然可以为原子体系提供较为满意的描述, 但

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库